

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-087772

(43)Date of publication of application : 31.03.1989

(51)Int.Cl.

C23C 16/40  
C23C 16/50

(21)Application number : 63-176850

(71)Applicant : BOC GROUP INC:THE

(22)Date of filing : 15.07.1988

(72)Inventor : LOPATA EUGENE S  
FELTS JOHN T

(30)Priority

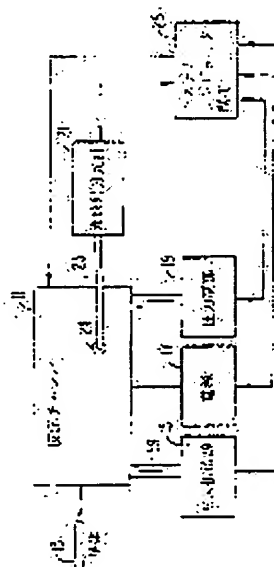
Priority number : 87 73792    Priority date : 15.07.1987    Priority country : US

## (54) METHOD FOR STICKING SILICON OXIDE BY PLASMA ASSIST SYSTEM

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to produce adhesive rigid SiO<sub>2</sub> thin films at a practicable adhesion rate by passing gaseous flow contg. an org. Si compd., O<sub>2</sub> and inert gas to plasma and sticking SiO<sub>2</sub> under a specific pressure to removable substrate in the plasma.

CONSTITUTION: The substrate 13 to be formed with the thin films is arranged in a reaction chamber 11 and the gas contg. the org. Si compd., O<sub>2</sub> and inert gas evaporated in a gas supply source 15 is supplied into the chamber 11 to prepare the gaseous flow. An electric field is formed by a power source 17 and a low pressure is maintained by a pressure control system 19. The glow discharge plasma led out of the gaseous flow described above is formed in the chamber 11. The substrate 13 is thereafter arranged into the plasma or taken out of the plasma. The SiO<sub>2</sub> is adhered to the substrate 13 when the substrate is arranged in the plasma. The pressure below 100 $\mu$ m is maintained within the chamber 11 during this adhesion.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-87772

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 23 C 16/40  
16/50

識別記号

庁内整理番号

7217-4K  
7217-4K

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月31日

審査請求 有 請求項の数 32 (全15頁)

⑮ 発明の名称 プラズマ助成式の酸化シリコンの付着方法

⑯ 特 願 昭63-176850

⑰ 出 願 昭63(1988)7月15日

優先権主張 ⑱ 1987年7月15日 ⑲ 米国(US) ⑳ 073792

㉑ 発 明 者 ユージーン エス ロ アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94536 フリーモン  
バタ ト パークサイド ドライブ 2515

㉒ 発 明 者 ジョン ティー フェ アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94501 アラメーダ  
ルツ センター コート 372

㉓ 出 願 人 ザ ビーオーシー グ アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07645 モントベ  
ループ インコーポレ イル チェスナット リッジ ロード 85番  
ーテッド

㉔ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

プラズマ助成式の酸化シリコンの付着方法

2. 特許請求の範囲

(1) 接着性の酸化シリコン系フィルムの付着方法において、

揮発した有機シリコンのコンパウンド、酸素及び不活性ガスを含むガス流を用意し、

予め排気したチャンバ内で上記ガス流から導出されるグロー放電プラズマを確立し、該チャンバはプラズマ中に取外し可能に配置できる基体を含み、そして

上記基体をプラズマ中に配置したときに上記基体に酸化シリコンを付着するようにプラズマにガス流を流し込み、この付着された酸化シリコンは上記ガス流の反応生成物であり、上記チャンバは付着中に約100μ以下の圧力に維持されることを特徴とする方法。

(2) 付着中にプラズマの少なくとも一部分を基体の付近に磁氣的に閉じ込め、そのイオン束を

増加させる請求項1に記載の方法。

(3) 上記プラズマに流し込まれる有機シリコンコンパウンドは、調整可能に制御された量である請求項1に記載の方法。

(4) 上記プラズマに流し込まれるガス流の有機シリコンコンパウンド及び酸素は、約1.2:1ないし約1:1.8の流量比であり、上記プラズマに流し込まれるガス流の不活性ガスは、付着される酸化シリコンの付着率及び硬度を増加するのに有効な量のヘリウム又はアルゴンである請求項3に記載の方法。

(5) 上記不活性ガスはヘリウムであり、上記プラズマに流し込まれるガス流は、有機シリコンコンパウンド及び酸素を約1.2:1ないし約1:1.8の比で含むと共に、有機シリコンコンパウンド及びヘリウムを約1:1.5ないし1:2.3の比で含む請求項1に記載の方法。

(6) 有機シリコンコンパウンドは、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメトキシシラン又は

ヘキサメチルジシラザンである請求項1ないし5に記載の方法。

(7) 上記付着される酸化シリコンは実質的に無機質である請求項1に記載の方法。

(8) 上記不活性ガスはヘリウムであり、上記ガス流は少量のプロピレンであり、上記付着される酸化シリコンは炭素半部分を含む請求項1に記載の方法。

(9) 上記ガス流は少量の窒素又は亜酸化窒素を含み、上記付着される酸化シリコンは窒素半部分を含む請求項1に記載の方法。

(10) 上記チャンバは、付着中に約20ないし約100μの圧力に維持される請求項1に記載の方法。

(11) 上記チャンバは、付着中に約43ないし約49μの圧力に維持される請求項10に記載の方法。

(12) 上記基体は、付着中にプラズマに近づいたり離れたりするように運ばれる請求項1に記載の方法。

- 3 -

上記ガス流の有機シリコン成分及び酸素は、約1.2:1ないし1:1.8のガス流量比でありそして有機シリコン成分及びヘリウムは約1:1.5ないし1:2.3のガス流量比である請求項13に記載の方法。

(16) 上記チャンバは、上記流し込みの間に約20ないし約100μの圧力にされる請求項13に記載の方法。

(17) 上記プラズマは、不平衡のマグネトロンによって閉じ込められる請求項13に記載の方法。

(18) 真空ポンプがチャンバと流体連通され、マグネトロンから離間され、そしてガス流が真空ポンプの上流及びマグネトロンの下流でプラズマ中に流し込まれる請求項17に記載の方法。

(19) 上記基体は、運搬中に約80℃以下の温度に保たれる請求項13に記載の方法。

(20) 上記基体は、閉じ込められたプラズマとの接触を除き、チャンバから電気的に分離される請求項13に記載の方法。

(13) 予め排気されたチャンバ内でグロー放電によって硬質な実質的に無機質の酸化シリコン系のフィルムを付着する方法において、

有機シリコン成分を揮発しそしてこの揮発した有機シリコン成分を酸素成分及び不活性ガス成分と混合してチャンバの外部でガス流を形成し、

上記チャンバ内で1つ以上のガス流成分からグロー放電プラズマを確立し、

上記プラズマの少なくとも一部分を閉じ込めながらプラズマにガス流を制御可能に流し込み、

この閉じ込められたプラズマの付近でプラズマに近づいたり離れたりするように基体を選ぶことを特徴とする方法。

(14) 上記有機シリコン成分は、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、又はヘキサメチルジシラザンである請求項13に記載の方法。

(15) 上記不活性ガス成分はヘリウムであり、

- 4 -

(21) 上記基体は、ガラス、プラスチック、ミネラル又は金属である請求項13に記載の方法。

(22) プラズマ助成式の薄いフィルムの付着方法において、

揮発した有機シリコンコンパウンドを含むガス流を用意し、

約10<sup>-4</sup>Torrまで予め排気されたチャンバ内でガス流から導出されるグロー放電プラズマを確立し、このチャンバは、プラズマ内に取外し可能に配置された基体を含み、そして

約25ないし約100μの圧力をチャンバ内に確立するに十分なガス流を流し込みそしてプラズマ内に基体が配置されたときにプラズマの少なくとも一部分を付着中に基体の付近に磁気的に閉じ込めてそのイオン束を増加するようにして基体上に酸化シリコンフィルムを付着することを特徴とする方法。

(23) 排気されたチャンバ内でプラズマプロセスによって基体上に薄いフィルムを付着する方法において、

上記基体上に付着しようとする材料のソースを含むガス流を上記チャンバに用意し、

上記チャンバ内で高い電界強度の領域に上記ガス流から導出されるグロー放電プラズマを確立し、

電気的な接続をもつことなく上記プラズマ内に基体を取外し可能に配置し、そして

上記基体に向けられる実質的な磁束を有する磁界を上記プラズマ内に発生することを特徴とする方法。

(24) 磁力を発生する上記の段階は、不平衡のマグネトロンを上記チャンバ内に配置することを含む請求項23に記載の方法。

(25) 実質的に約43ないし約49 $\mu$ の範囲内の圧力に上記チャンバを排気する段階を含む請求項23に記載の方法。

(26) 磁束を発生する上記段階は、上記チャンバ内に2つの磁極対を配置することを含み、各対の第1の磁極は上記プラズマに対向する向きとされそして各対の第2の磁極は上記プラズマから

離れる方向に向けられる請求項23に記載の方法。

(27) 磁束を発生する上記段階は、上記プラズマに隣接する面を有する磁気構造体を上記チャンバ内に配置することを含み、上記磁気構造体は、実質的にそれを横切るいかなる方向にも一方の極性の最大磁界強度から別の極性のより低い磁界強度まで変化する磁束分布機能の特徴とするものである請求項23に記載の方法。

(28) 予め排気したチャンバ内に配置された基体上にグロー放電によって材料の薄いフィルムを付着する真空システムにおいて、

周囲温度より高い沸点を有する液体を蒸発しそして制御された量の蒸気を予め排気したチャンバに供給するための充分な構造の蒸発器と、

上記の蒸気からチャンバ内にグロー放電プラズマを確立する電気的手段と、

上記チャンバ内に配置された基体と、

基体に向いた実質的な磁束を有する磁界を上記プラズマ内に発生する磁気手段とを具備することを特徴とする真空システム。

- 7 -

(29) 少なくとも1つの付加的なガスのソースを更に具備し、これは、少なくとも1つの付加的なガスを蒸気と共にガス流としてチャンバに導入し、このガス流からグロー放電プラズマが形成される請求項28に記載の真空システム。

(30) 上記磁気手段は、チャンバ内に配置された不平衡のマグネトロンを含む請求項28又は29に記載の真空システム。

(31) 上記磁気手段は、チャンバ内に配置された2つの磁極対を備え、各対の第1の磁極はプラズマに対向するように向けられ、そして各対の第2の磁極はプラズマから離れる向きにされる請求項28又は29に記載の真空システム。

(32) 上記磁気手段は、プラズマに隣接する表面を有するようにチャンバ内に配置された磁気構造体を備え、この構造体は、それを横切る実質的にいかなる方向においても一方の極性の最大磁界強度から別の極性のより低い磁界強度まで変化する最大磁束分布機能の特徴とするものである請求項28又は29に記載の真空システム。

- 8 -

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、酸化シリコン系フィルムの付着に係り、より詳細には、揮発性有機シリコンコンパウンドから酸化シリコン系の薄いフィルムをプラズマ助成付着することに係る。

#### 従来の技術

プラズマによるポリマ化は、種々の基体上にフィルムを形成するための既知の技術である。例えば、酸素、亜酸化窒素又はアンモニアを伴ったり伴わなかったりするシランの混合物がプラズマによってポリマ化されて、酸化シリコンフィルムが形成されている。然し乍ら、シランは、嫌悪な臭気を発し、呼吸器官を刺激し、更に、自燃性で且つ腐食性である。

或る種の関心がシランからプラズマにおける有機シリコンフィルムの付着に向けられている。シャーマ及びヤスダ (Sharma and Yasuda) 著の「薄いソリッドフィルム 110 (Thin Solid Film)」の第171-184頁 (1983年) には、シリコ

ン系ポリマを付着するように多数の有機シリコンコンパウンドからフィルムを形成することが検討されており、酸素ガスを添加しながらマグネトロングロー放電によってテトラメチルジシロキサンをプラズマによってポリマ化することが述べられている。このように形成されるフィルムは、有機シリコンの出発材料に対して炭素対シリコンの比が減少されたが、依然として著しい量の炭素が保持される。然し乍ら、供給混合物に酸素が含まれることは、フィルムのシリコン濃縮に拘りなく、ポリマの付着性が低下する。

1985年12月10日に発行されたサッチャ(Sacher)氏等の米国特許第4,557,946号には、有機シリコンコンパウンドからのプラズマポリマ化被覆を使用し、基体を加熱すると共にプラズマ出力レベルを制御することによって基体上に水分バリアを形成することが述べられている。ワーセイマ(Vertheimer)氏等の1986年7月8日に発行された米国特許第4,599,678号には、グロー放電中に有機シリコンを使用し、基

体が50℃以上の温度に加熱されたときに薄いフィルムのキャパシタを被覆することが開示されている。

発明が解決しようとする課題

一般に、有機シリコンから形成されるフィルムは、典型的に、比較的低い付着率(例えば、スパッタリングに比して)で形成され、軟化する傾向があり、然も、ぼやけたものであることがしばしばある。又、前記のサッチャ氏等及びワーセイマ氏等の特許のように基体を加熱する必要のあることも、或る基体については欠点である。

プラズマ助成付着に有機シリコンコンパウンドを使用する際の更に別の問題は、ポリマ化条件の変化と、付着中の制御の欠如にある。プラズマプロセスを制御するのに用いられている通常の方法は、電力、圧力及び流量を用いてプロセスを監視しそして制御を試みることである。然し乍ら、これら3つの変数は、入力を表わすものであるから、形成されている薄いフィルムを制御するものではない。従って、このようなプロセスの規模を

- 11 -

拡大することは非常に複雑になる。

本発明の目的は、接着性の硬質の酸化シリコン系の薄いフィルムを商業的に実現可能な付着率で小さな基体又は大きな基体上に好ましくは予め選択された特性をもつように再現可能に付着することである。

課題を解決するための手段

本発明の1つの特徴においては、接着性の硬質の酸化シリコン系のフィルムを付着する方法は、少なくとも3つの成分を含むガス流を用意し、該ガス流又はその成分の1つから導出されるグロー放電プラズマを、該プラズマ内に基体が取外し可能に配置されるようになった予め排気されたチャンバ内に確立し、そして上記ガス流をプラズマに向けて制御可能に流し込んで、基体がプラズマ中に配置されたときにこの基体上に酸化シリコンを付着することより成る。上記ガス流は、揮発した有機シリコンコンパウンド、酸素及び不活性ガス、例えば、ヘリウム又はアルゴンを含む。

上記ガス流は、上記チャンバの外部で有機シ

- 12 -

リコンを揮発させそしてその計量された量を酸素及び不活性ガスと共に導入することによってプラズマ中に制御可能に流し込まれる。不平衡のマグネトロンは、好ましくは、付着中に基体の付近にプラズマの一部分を閉じ込め、イオン束を増加することによってフィルムの付着率を増加させる。

本発明のフィルムは、硬い保護フィルム又はバリアが所望される用途において大きな又は小さな種々の基体上に制御可能に付着することができる。フィルムの特性は、特定の用途に適するように選択的に変更することができる。

実施例

本発明は、硬質で、付着性で且つ好ましくは実質的に無機質の酸化シリコン系のフィルムを付着する方法を提供する。このようなフィルムは、本発明によれば、約500Åから約1μまでの厚みで種々の基体に付着されるが、1μより厚いフィルムを得ることも本発明の範囲内に包含される。

本発明によって被覆されるべき基体の選択は、所望の用途によって異なる。例えば、食品や飲物

をパッケージするのに有用なポリカーボネート樹脂のような種々のプラスチックが酸素又は水分の浸透を防止するために本発明によって被覆される。本発明による薄いフィルムは、絶縁及び不動態化のために砒化ガリウム半導体に付着することができる。というのは、本発明の実施中には基体が加熱されないからである。ガラス又は被覆ガラスを構造上の目的で基体として使用して、本発明によりこれに被覆（又はオーバーコーティング）することができる。摩耗に対して保護を与えるために光学ガラス又はプラスチックの規定のレンズを被覆することができる。その他の用途としては、フィルムを液晶ディスプレイの配向層として使用したり、オプトエレクトロニック装置のレーザ光線ガイドとして使用したりそして種々の医療の分野において活性炭又はその他の基体上の被膜として使用したりすることが含まれる。

このプロセスは出発材料として有機シリコンコンパウンドを有しているが、好ましいフィルムは、実質的に、ボンディングの分析によって明ら

かになる無機質である。然し乍ら、以下で述べるように、もし所望ならば、シリコンの性質をしたフィルムを用意してもよい。本発明によって付着される典型的な実質的に無機質の酸化シリコン系のフィルムは、交差結合（クロスリンク）（フーリエ変換赤外線分光器、即ち、FTIRによって決定される）の度合いが高いことを特徴とする。

本発明の方法は、少なくとも3つの成分、即ち、揮発した有機シリコン成分、酸素成分及び不活性ガス成分を含むガス流からのグロー放電によって予め排気されたチャンバにおいて実施される。酸素成分及び不活性ガス成分を揮発した有機シリコン成分と組合せることは、薄いフィルムの硬質性を著しく増加することが分かっている。

以下で例示するように、有機シリコンと酸素のみを結合するか又は有機シリコンとヘリウム又はアルゴンのような不活性ガスのみを結合することによって形成されたフィルムは、ASTM D 3363-74ペンシルテスト（フィルム硬度の標準的なテスト方法）によりその硬度が2又は3

- 15 -

しかないことが測定されている。これに対し、本発明によって形成されたフィルムは、このテストによる硬度が約7ないし約9+である。報告されている数値は、0ないし10のスケールに基づくものであり、0は最も小さな耐スクラッチ性を意味し、一方10はASTM D 3363-74に基づいて研磨したときに被膜に損傷が生じないことを意味する。従って、本発明により形成された薄いフィルムは、揮発した有機シリコン成分を酸素又は不活性ガスのいずれかと組合せて付着したフィルムに対し2ないし3倍の硬度を有する。

ガス流として適した有機シリコン成分はほぼ周囲温度において液体であり、揮発したときにはその沸点がほぼ周囲温度より高くなり、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジェチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ヘキサメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、ビス（トリメチルシリル）メタン、ビス（ジメチルシリル）メタン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメトキシ、シラン、

- 16 -

ビニルトリエトキシシラン、エチルメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジビニルテトラメチルジシロキサン、ジビニルヘキサメチルトリシロキサン、及びトリビニルペンタメチルトリシロキサンを含む。

好ましい有機シリコンは、とりわけ、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン及びヘキサメチルジシラザンである。これらの好ましい有機シリコンコンパウンドは、沸点が、各々、71℃、101℃、55.5℃、102℃、123℃、及び127℃である。

揮発した有機シリコン成分は、チャンバに流れ込むようにされる前に、酸素成分及び不活性ガス成分と混合されるのが好ましい。このように混合されるガスの量は、ガス流成分の流量比を調整可能に制御するように流量制御器によって制御される。

付着中のガス流の有機シリコンコンパウンド

及び酸素は、その流量比が約1.2:1ないし約1:1.8であるのが好ましく、そしてガス流の不活性ガスはヘリウム又はアルゴンであるのが好ましく、ヘリウムであるのがより好ましい。不活性ガスがヘリウム又はアルゴンであるときには、有機シリコン化合物、酸素及び不活性ガスの好ましい流量比が約1ないし1.8:1.5ないし1.8ないし2.3である。

上記ガス流中の必要な有機シリコン、酸素及び不活性ガスに加えて、僅かな量（有機シリコンに対して約1:1以下であり、有機シリコンに対して約0.4ないし0.1:1であるのが好ましい）の1つ以上の付加的なガス状の化合物を含ませて、特に望ましい特性を得ることができる。例えば、プロピレンのような低い炭化水素を含めると、付着されるフィルムのほとんどの特性が改善され（光透過性を除く）、ボンディングの分析によりフィルムが二酸化シリコンの性質であることが示される。然し乍ら、メタン又はアセチレンを用いると、シリコンの性質をもつフィ

ルムが形成される。ガス流に僅かな量のガス状酸素を含めると、付着率が増加し、ガラスに対する透過及び反射の光学特性が改善され、 $N_2$ の量の変化に応じて屈折率が変化する。ガス流に亜酸化窒素を添加すると、付着率が増加され、光学特性が改善されるが、フィルムの硬度が低下する傾向となる。特に好ましいガス流の組成は、20ないし40SCCMの有機シリコン、20ないし40SCCMの $O_2$ 、40ないし60SCCMのHe、1ないし10SCCMのプロピレン及び5ないし20SCCMの $N_2$ を有する。

本発明の方法を実施する場合には、予め排気されたチャンバにグロー放電プラズマが確立される。このプラズマは、1つ以上のガス流成分から導出され、そしてガス流自体から導出されるのが好ましい。望ましい基体は、プラズマ中に配置され、好ましくは閉じ込められたプラズマの付近に配置され、ガス流がプラズマに向かって制御可能に流される。基体は、所望のフィルム厚みを得るに充分な回数の工程を行なうように、閉じ込めら

- 19 -

れたプラズマの付近でプラズマに近づいたり離れたるように運ばれるのが好ましい。

本発明の方法は、比較的高い電力で且つ非常に低い圧力で実施されるのが好ましい。従って、例えば、ほとんどのフィルムは約1000ワット（40KHz）で形成されるが、375ワット（13.56MHz）及び300ワット（直流）でも形成される。付着中には約100 $\mu$ （0.1 Torr）以下の圧力を維持しなければならず、そしてフィルムの付着中にはチャンバが約43ないし約49 $\mu$ の圧力であるのが好ましい。

基体は、システムから電気的に分離され（プラズマ中にあるときの「電氣的」な接触を除く）、付着中は約80℃以下の温度に保たれる。即ち、基体は故意に加熱されない。

流量の制御は所望のフィルム特性に対して選択的であり、水素（アルファ）対不活性ガス放出線の比及びプラズマにおける電子の温度を監視することを含む診断方法によって選択されるのが好ましい。本発明の方法を実施することのできる一

- 20 -

般的な真空システム及び好ましい診断方法について以下に詳細に説明する。

#### 一般的システム

先ず始めに第1図を説明すれば、プラズマが形成される包囲された反応チャンバ11を備えたシステムが概略的に示されており、チャンバ11内には基体13のような基体の材料の薄いフィルムを付着するために配置される。基体13は、真空中に適合する材料、例えば、金属、ガラス、或るプラスチック及びその他の被覆された基体である。反応チャンバにはガス供給システム15によって1つ以上のガスが供給される。電源17によって電界が形成され、圧力制御システム19によって低い圧力が維持される。光放射分光計21が光ファイバの光伝達媒体23を経て或る適当なやり方で反応チャンバに接続されており、これにより、プラズマの可視及び近可視（特に紫外線レンジ）の放射が分光計に送られる。反応チャンバの側壁に設けられた水晶の窓24は、プラズマ放射を外部のファイバ媒体23に光学的に接続する

のに使用することができる。コンピュータ制御部分を含む一般的なシステム制御器25は、システムの他の要素から状態情報を受け取ると共にそれに制御コマンドを送るようにシステムの他の要素の各々に接続される。

反応チャンバ11は、第1図のシステムでは、プラズマ助成式の化学蒸着(PECVD)又はプラズマポリマ化プロセスを実行するための適当な形式のものである。第1図のシステムの幾つかの要素は第2図を参照して詳細に説明し、PECVD又はプラズマポリマ化プロセスの一例も説明する。反応チャンバ11は、アイソレーションゲートバルブ31によって装填ロック区画27とプロセス区画29とに分割される。圧力制御システム19は、バルブ35によって装填ロックチャンバ27に接続された機械的なポンプ33を備えている。又、圧力制御システムは、拡散ポンプ37及び39と、それに関連した機械的なポンプ41とを備えている。拡散ポンプ37は、アイソレーションゲートバルブ43及び調整可能なパッフル4

5を通して装填ロックチャンバ27に接続される。同様に、拡散ポンプ39は、アイソレーションゲートバルブ47及び調整可能なパッフル49によりプロセスチャンバ29に接続される。パッフル49は、被覆プロセスが行なわれる間に内部圧力を所望の値に維持するようにシステム制御器25によって制御される。

被覆されるべき基体は、バルブ31を閉じた状態で装填ロック区画27に最初に装填される。次いで、機械的なポンプ33が圧力をほど高い真空領域まで減圧させる。次いで、拡散ポンプ37が作動し、圧力を更に $5 \times 10^{-4}$  Torrまで減圧させる。この作動圧力は、典型的に、PECVD又はプラズマポリマ化プロセスの場合には $46 \mu$ の付近であり、これは、プロセスガスを反応チャンバに流し込みそしてパッフル49を用いて拡散ポンプ39を絞ることによって得られる。装填及び取り出し操作中には、拡散ポンプ39が付着チャンバ29を作動圧力に維持する。装填ロックチャンバ27が基礎圧力に減圧されると、バルブ31

- 23 -

が開けられ、基体13が付着チャンバ29に移動される。

プラズマが形成される領域51を通して基体13を前後に移動させる構成にされている。ここに述べる例示的なシステムでは、好ましくはアルミニウムで作られた複数のローラ53と、基体を支持する電気絶縁リングスペーサとによってこれが行なわれる。ローラ又はそれと同様の手段は、それらの軸の周りで制御可能な速度で回転して基体13を移動させるようにモータソース(図示せず)によって駆動される。典型的な付着プロセスは、基体13をプラズマ51に前後に何回も通し、基体13の上面に付着される薄いフィルムが所望の均一の厚みになるようにすることを含む。

磁気構造体55及びカソード57で形成されたマグネトロンがチャンバ29内に配置される。電源17の出力は、カソード57と、反応チャンバ29の金属本体との間に接続される。マグネトロンは、磁界と電界の適当な組合せを領域51に形成し、適当なガスが反応チャンバ29に導入さ

- 24 -

れたときにプラズマを形成させる。基体13は電氣的に分離された状態に維持され、プラズマ領域51を直接通過するようにされる。

領域51にプラズマを形成するに必要なガス成分は、コンジット59によって付着チャンバ29に導入される。複数のガス供給ノズルを長さに沿って有しているチューブ(図示せず)が、コンジット59がチャンバ29に入る位置においてチャンバ29の巾を横切って(第2図の紙面に向かう方向に)配置されている。ガスは、第2図に点線で示すように、付着チャンバ29内で供給チューブから拡散ポンプ39へと流れる。ポンプ39に接近したプラズマ領域51の側にガスを導入するのが好ましいと分かった。マグネトロンの各側にある一対のパッフル61及び63は、ガス流をプラズマ領域51に閉じ込める助けをする。

コンジット59に接続された特定のガス供給システム15は、もちろん、組み合わせられるガスの数と、それらの性質とによって左右される。第2図の例では、高い圧力状態にあるガスの2つの



個別のソース65及び67が用いられるが、他のプロセスではそれより少数の又は更に別のガス源が必要とされる。又、この特定の例では、蒸発されるべき液体材料のソース69が設けられる。蒸発装置71（流量も制御する）は、システム制御器25からの制御信号に基づいて所望流量の蒸気を入力コンジット59に供給する。同様に、高圧力のガス65及び67は、各々、個々に制御される流量計73及び75を通して供給される。プラズマ51の、ひいては、それにより基体13上に付着されるフィルムの重要な制御は、導入チューブ59を経て付着チャンバ29へ流し込まれる各ガス成分の割合を調整する機能によって与えられる。流量計73及び75と、蒸発装置71は、各々、これに流れるガスの流量に比例する電気信号をシステム制御器25に供給すると共に、システム制御器25からの信号に応答して、流量を調整及び制御する。

#### マグネトロン構造体

プラズマチャンバ29に用いられるマグネ

ロンは、第3A図に示されたような通常のプレーナマグネトロン形態のものである。磁石構造体55が縦断面図で示されている。平面図で見ると、第3図の構造体は、紙面に直角な方向に細長く延びている。

第3A図の構造体は、平衡型マグネトロンと称する。その磁力線131は、全て、外側のS磁極の1つと中心のN極との間に延びる。良く知られているように、電子及びイオンは、マグネトロンのカソード及びプロセスチャンバの金属ケースによって形成された磁界の力及び電界の力の組合せ作用のもとで磁力線に沿ってその周りを螺旋状に進む。カソード57は一般にチタン又は水晶で形成されるが、第2図の付着システムでは高い圧力（即ち、1ないし5 $\mu$ のスパッタリング圧力より高い）が使用されるので、スパッタリングが生じないようにされる。

これとは別に第2図のシステムに使用することのできる不平衡型のマグネトロンが第4A図に示されている。外側の磁石133及び135は、

- 27 -

中央の軟鉄コア137と共に配置される。カソード57'にはS磁極のみが配置され、N極はカソードから離れる向きにされる。その結果、磁界線の相当の部分がS磁極領域とN磁極領域との間に延びる相当に長い経路をたどることになる。外側のS磁極面と中央の鉄コア片との間に直接延びる磁力線は非常に少なくなる。これにより、第4A図に線139で示すような磁力線のパターンが形成され、これらは基体13に向けられ、その大部分は基体の面に実質的に垂直となる。従って、プラズマのイオン及び電子が基体13の面に効果的に当たることになる。これは、形成される付着フィルムの或る特性、例えば、その硬度を改善することが分かっている。又、付着率は、第4A図の不平衡型マグネトロン構造体の方が第3A図の平衡型マグネトロン構造体よりも非常に優れていることが分かった。

平衡型及び不平衡型のマグネトロンは、第3B図及び第4B図に各々示されたようにカソードを横切る相対的な磁界強度分布を有している。第

- 28 -

3B図から明らかなように、中心の磁界強度は、外側の磁極の磁界強度の2倍である。然し乍ら、第4B図の不平衡型マグネトロンの場合には、中心の磁界強度が外側の各磁極の磁界強度に比して非常に弱い。カソードを横切る磁界強度分布のこの差は、磁束線139の異なった分布を生じさせる。

第3A図及び第4A図のマグネトロン構造体は、電源17の低周波作動に適している。周波数は例えば40kHzである。然し乍ら、数MHzの高周波レンジのような非常に高い周波数で作動することによっても幾つかの利点を得ることができる。このような高周波数のシステムが第5図に概略的に示されている。マグネトロン磁気組立体55"は、前記した平衡型でも不平衡型でもよいが、不平衡型であるのが好ましい。カソード57"は、この場合、非導電性の水晶材料で形成される。高周波発生器141は、その出力がロッド143によってカソード57"に接続される。カソード57"におけるインピーダンス不連続部からの反

射を最小にするために、高周波発生器と結合ロード143との間にインピーダンス整合回路網145が接続される。

ここに示す付着チャンバ29は、そのサイズが12インチ×12インチ×24インチであり、そして蒸発装置71は、この寸法スケールの場合にはほとんどの用途に対して充分である約700SCCMの最大流量を有すると考えられる。然し乍ら、蒸発装置71は、容易に拡張できるので、ここに例示する寸法に限定されるものではない。

#### 例

ここに例示する全ての付着は、以下に述べる一般的な手順により、エアコ・ソーラー・プロダクツILS-1600リサーチ・コータを用いて行なわれたものである。チャンバは、約 $3 \times 10^{-6}$  Torr以下の基礎圧力まで排気された。装填ロック区画は大気中へ通気され、一方、チャンバは高い真空状態に保たれた。次いで、基体を装填した状態で装填ロック区画が真空にされた。その間、蒸発装置は、100℃の一定温度に加熱され、有機

シリコンを蒸発したが、ガスの入口が開くまでチャンバから分離された。蒸発装置71は、有機シリコンの所望の流量の読みに対してセットされた。更に別の成分の所望のガス流量が各成分の流量制御器にセットされ、拡散ポンプに対してパッフルを調整することによりチャンバの圧力が所望値に調整された。装填ロックの拡散ポンプが閉じられ、装填ロック区画とチャンバを分離しているバルブが開けられた。チャンバ内の圧力が安定化した後、電源がオンにされ、所望の値に調整された。従って、チャンバにグロー放電プラズマが確立された。再び、圧力が安定化され、必要に応じて調整された。所望のプロセス条件（電源の電力、電流及び電圧、チャンバの圧力、有機シリコンの流量、そして蒸発器の圧力）が選択された。制御プログラムからの放射スペクトルを用いて適当な水素（アルファ）対不活性ガスの比が見出された。所望の水素（アルファ）対不活性ガスの比が得られるまでチャンバへの有機シリコンの流れが調整された。次いで、所望の被膜厚みが得られるまでプラズマ

- 31 -

領域を通して基体が前後に運ばれ、その間、プロセスの状態を監視し続けて、診断方法によって適当な調整を行なった。所望のフィルム厚みが得られると、システムが停止され、被覆された基体を取り出された。

次のような省略記号を使用する。

HMDSO : ヘキサメチルジシロキサン  
 TMDSO : 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン  
 MTMOS : メチルトリメトキシシラン  
 VTMS : ビニルトリメチルシラン  
 VTMEOS : ビニルトリメトキシシラン  
 SCCM : 標準立方センチメートル/分  
 IPM : インチ/分  
 Te : 平均電子温度 (電子ボルト)  
 Ha : 657nmにおける水素 $\alpha$ 放射線  
 %T : 光の%透過度  
 %Rf : サンプルの被膜面の%反射度  
 %Rg : サンプルの平らなガラス面の%反射度

ヘイズ(haze)の測定値は、テーバ(Taber)の研磨機に500gの荷重をかけて研磨ホイール(CS

- 32 -

-10F)でフィルムを研磨することによるヘイズの%変化を表わしている。硬度値(耐スクラッチ性)は、ASTM D3363-74によって測定した。但し、0は最小の耐スクラッチ性を示し、10はスクラッチを生じさせたときに被膜に損傷が生じないことを意味する。

本発明の方法の特徴を以下の例によって説明する。フィルムは、全て、透明なガラス基体上に形成した。

#### 例I

4つの異なったガス流を用いてガラス基体上に薄いフィルムを付着した。電力は、1000ワット、40kHzであった。基体の運搬速度は、4つ全部に対し10IPMであった。各基体はプラズマ中を5回通された。組成(4)は本発明によるガス流であった。以下の表Iは、4つのガス流組成と、各組成から形成されるフィルムの耐スクラッチ定格とを示すものである。

表 I

組成	ガス流(SCCM)	硬度
1	20 HMDSO	2
	20 Ar	
2	20 HMDSO	2
	20 He	
3	20 HMDSO	3
	7 O <sub>2</sub>	
4	35 HMDSO	9
	35 O <sub>2</sub>	
	46 He	

表 I から明らかなように、本発明のガス流により形成されたフィルムは、アルゴン及びヘリウムの両方ではなくてそのいずれかしか含まないガス流の場合よりも4倍以上の硬度があり、そして酸素しか含まないガス流の場合よりも3倍以上の硬度がある。表 I のガス流組成(4)のプロセスパラメータは、T<sub>e</sub>が1.49 eVでありそしてH<sub>α</sub>/Heが1.22であった。チャンバの圧力は、4つの異なるガス流に対し3.8ないし4.6

μの間で変化され、そして本発明のガス流組成(4)の場合には46 μであった。

## 例 II

本発明による5つの異なるガス流を使用し、付着率、フィルムの減反射(dereflection)及びフィルム硬度といった特性の選択に本発明を利用することについて立証した。5つ全部のガス流に対するコンベアの速度は10 I P Mであり、電力は1000ワット、40 k H zであった。表 II は5つの異なる組成と、種々のフィルム及びプロセス特性を示している。

- 35 -

表 II

本発明 の組成	ガス流 (SCCM)	硬度	付着率 (Å/分)	% R f
5	35 HMDSO 35 O <sub>2</sub> 47 He 2.1 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7+	233	7.43
6	35 HMDSO 35 O <sub>2</sub> 46 He 10 N <sub>2</sub>	9-	195	7.85
7	35 HMDSO 30 O <sub>2</sub> 46 He 5 N <sub>2</sub> O	7	220	7.61
8	35 HMDSO 35 O <sub>2</sub> 46 He 2.1 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 6.0 N <sub>2</sub>	9+	226	7.42
9	35 HMDSO 30 O <sub>2</sub> 47 He 2.1 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 9.8 N <sub>2</sub> O	7	203	6.73

- 37 -

- 36 -

表 II のデータから明らかなように、ガス流の組成(8)は非常に硬質なフィルムを形成し、一方、他の4つの本発明のガス流は、受け入れられる付着率において良好な硬度を有するフィルムを形成した。ガス流組成(8)からのフィルムは、37回の通過によって形成され、ガス流組成(5)、(6)、及び(7)からのフィルムは7回の通過によって形成されそしてガス流組成(9)からのフィルムは5回の通過によって形成された。被覆されていないガラスは% R fが7.86であるから、ガス流組成(9)からのフィルムは基体の被覆面において若干減反射性であった。平らなガラス面の% R fは同様に若干減反射性であった。

## 例 III

4つの異なる本発明のガス流組成を異なる有機シリコンと共に使用した。4つ全部のガス流組成において付着中の圧力は46 μであり、電力は1000ワット、40 k H zであり、運搬速度は10 I P Mであり、各ガス流組成ごとに5回の通過を行なった。フィルムの硬度及び2つのプ

- 38 -

ロセスパラメータを表Ⅲに示す。

表Ⅲ

本発明 の組成	ガス流 (SCCM)	硬度	Te	H $\alpha$ /He
10	39TKDSO 45O <sub>2</sub> 46He	7	1.184	1.630
11	30MTKOS 12O <sub>2</sub> 90He	7+	1.063	0.883
12	36VTMS 35O <sub>2</sub> 46He	8	1.376	1.820
13	30VTKDSO 16O <sub>2</sub> 30He	7+	0.430	0.960

表Ⅲのデータから明らかなように、4つ全部の異なった有機シリコンは、本発明によって処理したときに良好な硬度のフィルムを形成した。本発明のガス流組成(10)は、381Å/分の付着率を与え、酸素の伝達率は21%酸素雰囲気において0.0836cc/100in<sup>2</sup>/日であった。従って、本発明のガス流組成(10)は、実質的に酸素を浸透しないフィルムを基体に迅速に被覆する

- 39 -

フィルムは、その「ヘイズ」値を測定したときにより硬いことが分かった。FTIRの分析では、交差結合の程度が大きいことが示された。ガス流の組成及びそれらの流量は、例Ⅱの本発明の組成(8)に示した通りであった。

## 例Ⅴ

本発明による3つの同様のガス流を異なった電力及び又は周波数条件で処理した。そのデータを表Ⅳに示す。

表Ⅳ

本発明 の組成	ガス流 (SCCM)	O <sub>2</sub> 伝達率	圧力 (μ)	電力 (A/分)	付着率 (Å/分)
14	35HMDSO 35O <sub>2</sub> 46He	0.259	46	1000W 40KHz	217
15	35HMDSO 35O <sub>2</sub> 40He	0.0469	46	375W 13.56MHz	380
16	25HMDSO 25O <sub>2</sub> 33.2He	1.05	15	300W D.C.	627

ガス流組成(14)及び(15)のフィルム硬度は両方とも7であり、ガス流組成(16)のフィルム硬度は6であった。従って、ガス流(15)の

- 41 -

のに特に有用である。更に、ガス流組成(12)は、前記テーパ研磨機による100回の回転を受けた後の「ヘイズ」の増加が1.01%に過ぎない。この優れた「ヘイズ」値は透明なガラスに匹敵するものであり、耐研磨性が必要とされる用途に被膜が特に適していることを意味する。

## 例Ⅳ

本発明による2つの同じガス流組成を用意し、同じ条件のもとで処理したが、1つの付着には標準的なプレーナマグネトロンを使用しそして別の付着には好ましい不平衡型のマグネトロンを使用した。両方の処理に対する電力は1000ワット、40kHzであり、運搬速度は10IPMであり、各々に対して10回の通過を行ない、圧力は付着中46μであり、そして付着されたフィルムは、両方とも、硬度定格が7であった。2つのプロセス間の相違点の1つは、好ましい不平衡型マグネトロンの方がプレーナ型マグネトロンよりも付着率が約15%優れていたことである。不平衡型マグネトロンを使用することによって形成されたフ

- 40 -

高周波数処理では、非常に良好な付着率において優れた非浸透特性が与えられることが明らかである。ガス流組成(16)の付着率は非常に優れているが、フィルムは大きな光透過度(87の%T)を有し、未被覆のガラスと比べたときに大きな反射性を示す。両方のガス流組成(14)及び(15)は、未被覆のガラスと同様の光伝達性を有するフィルムを形成した。

## 例Ⅵ

本発明のプロセスに対する圧力の影響を、1つの組成を97.45又は26μに維持して調査した。この組成の付着率を、3つの異なった圧力において表Ⅴに示す。

- 437 -

- 42 -

表 V

本発明 の組成	ガス流 (SCCM)	圧力 ( $\mu$ )	付着率
17	20HMSO 30O <sub>2</sub> 40He 1.2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	97	93
17	20HMSO 30O <sub>2</sub> 40He 1.2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	45	145
17	20HMSO 30O <sub>2</sub> 40He 1.2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	26	175

表 V のデータから明らかなように、圧力が低下するにつれて付着率が改善される。26  $\mu$  におけるフィルムの硬度値は9+であり、一方、97  $\mu$  におけるフィルムの硬度値は9であった。然し乍ら、FTIRによって高い交差結合が示されたことから好ましい圧力範囲は約43ないし約49  $\mu$  である。

前記の例は、透明な1/8インチ厚みのガラス、種々のプラスチック、金属、及び結晶シリコン及びKBrのような材料に対するフィルムを示

すものであるが、本発明の方法は広く適用できる。

以上、本発明の特定の実施例を説明したが、更に修正がなされ得ることが理解されよう。又、本発明は、一般に本発明の原理に従う本発明の変更や、利用や、適用も包含するものとし、これには、本発明にかゝる公知の通常のやり方に含まれたり、前記した本質的な特徴に適用されたり且つ特許請求の範囲内に網羅されたりする前記説明からの逸脱も含まれるものとする。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の種々の特徴を利用したプラズマシステムの一般的な概略図、

第2図は、プラズマ付着チャンバ及びそれに関連した装置の側面断面図、

第3A図及び第3B図は、第2図のシステムに平衡型マグネトロンを使用したところを示す図、

第4A図及び第4B図は、第2図のシステムに不平衡型マグネトロンを使用したところを示す図、そして

第5図は、第2図のシステムにおけるマグネ

- 43 -

トロンの別の接続を示す図で、高周波発生器によって電界が発生されるところを示す図である。

- 11・・・反応チャンバ
- 13・・・基体
- 15・・・ガス供給システム
- 17・・・電源
- 19・・・圧力制御システム
- 21・・・光放射分光計
- 23・・・光透過媒体
- 24・・・水晶の窓
- 25・・・一般的なシステム制御器
- 27・・・装填ロック区画
- 29・・・プロセス区画
- 31、43・・・アイソレーションゲートバルブ
- 33、41・・・機械的なポンプ
- 35・・・バルブ
- 37、39・・・拡散ポンプ
- 45、49・・・調整可能なパッフル
- 51・・・プラズマ形成領域
- 53・・・ローラ

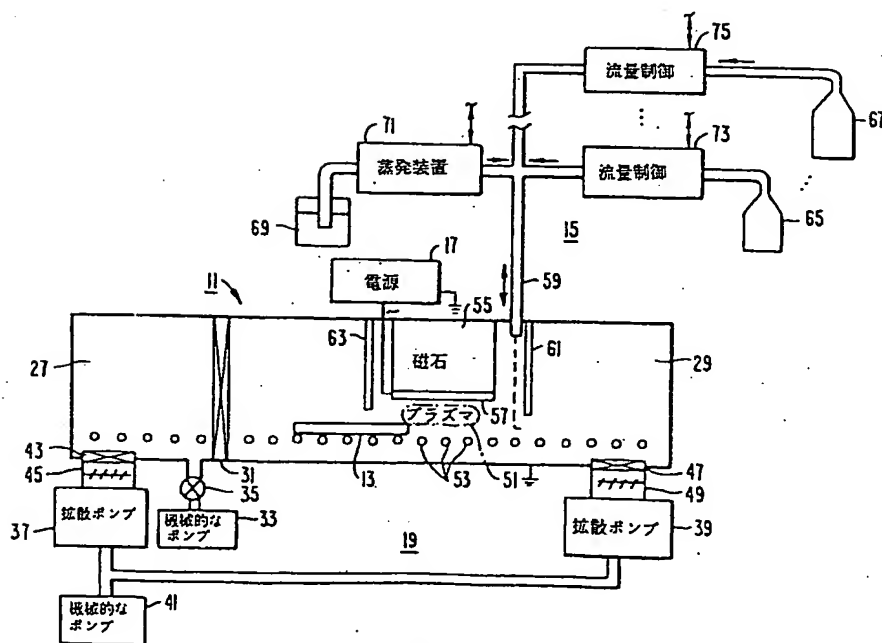
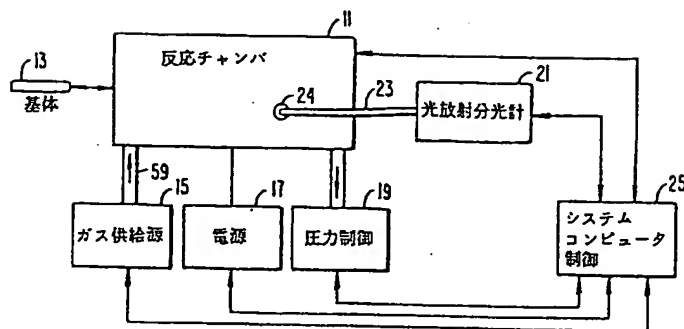
- 45 -

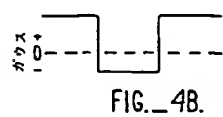
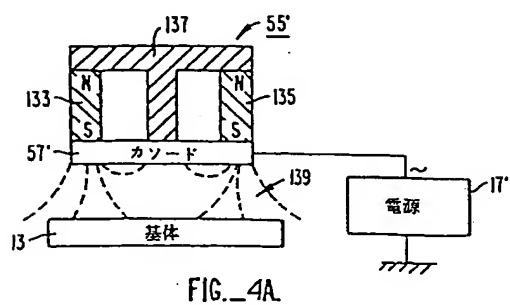
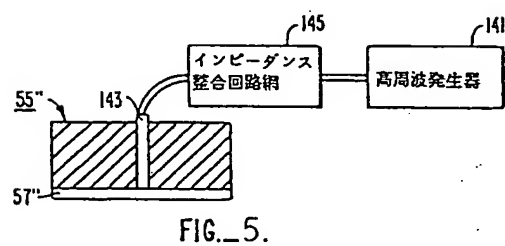
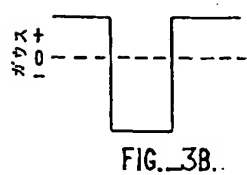
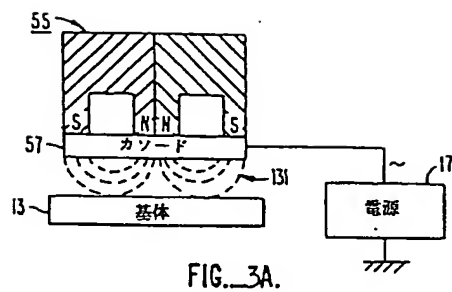
- 44 -

- 55・・・磁気構造体
- 57・・・カソード
- 59・・・コンジット
- 65、67・・・ガスのソース
- 71・・・蒸発装置
- 73、75・・・流量計

- 46 -

図面の浄書（内容に変更なし）





手 続 補 正 書 (方式)

昭和 年 月 日 63.10.18

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示 昭和63年特許願第176850号

2. 発明の名称 プラズマ助成式の酸化シリコンの  
付着方法

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

名 称 ザ ビーオーシー グループ  
インコーポレーテッド

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号  
電話(代) 211-8741

氏 名 (5995) 弁理士 中 村



5. 補正命令の日付 昭和63年9月27日

6. 補正の対象 (1) 願書の出願人の欄  
(2) 代理権を証明する書面  
(3) 全 図 面



7. 補正の内容 別紙の通り

願書に最初に添付した図面の浄書  
(内容に変更なし)